

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-195683

(43)Date of publication of application : 02.08.1990

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 01-011888

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1989

(72)Inventor : MORI YOSHIHIKO  
HAYASHI YOSHIO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electroluminescence element of a high efficiency by providing a hole blocking layer with the first oxidization potential higher a specific value than the first oxidization potential of a luminous layer between the luminous layer and a cathode.

CONSTITUTION: Between a luminous layer and a cathode, is provided a hole blocking layer with the first oxidization potential higher 0.1V or more than the first oxidization potential of the luminous layer. As a result, a high luminous efficiency and a sufficient brightness are obtained. That is, the substance used for the luminous layer need not have both a high luminous efficiency and a high electron transmissibility, and so, a substance with no electron transmissibility but with a high luminous efficiency, and a substance with a low luminous efficiency but with a high electron transmissibility can be combined to use, for example, and a high luminous efficiency in the electroluminescence can be achieved. Moreover, when the first oxidization potential of the hole preventive layer is higher 0.1V or more than the first oxidization potential of the luminous layer, a very high luminous efficiency can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-195683

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月2日

H 05 B 33/22  
C 09 K 11/06  
H 05 B 33/14

Z

6649-3K  
7043-4H  
6649-3K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 有機のエレクトロルミネセンス素子

⑯ 特 願 平1-11888

⑰ 出 願 平1(1989)1月23日

⑱ 発 明 者 森 吉 彦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 林 善 夫 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
㉑ 代 理 人 弁理士 清水 猛 外1名

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

有機のエレクトロルミネセンス素子

### 2. 特許請求の範囲

陽極上に順次正孔注入輸送層、発光層、陰極を有し、これらの電極のうち少なくとも一方が透明である有機エレクトロルミネセンス素子において、発光層と陰極の間に、発光層の第一酸化電位よりも0.1 V以上大きな第一酸化電位を有する正孔阻止層を設けたことを特徴とする、有機のエレクトロルミネセンス素子。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子に関し、くわしくは発光物質として有機物を用い、電気信号に応じて発光する素子に関するものである。

特に、本発明は、低電圧でも効率よい発光が得

られ、十分な輝度を有するエレクトロルミネセンス素子に関するものである。

(従来の技術)

有機エレクトロルミネセンス素子は、有機発光体を対向電極で挟んで構成されており、一方の電極からは電子が注入され、もう一方の電極からは正孔が注入される。注入された電子と正孔が、発光層内で再結合するときに発光するものである。

このような素子には、発光体として、例えば単結晶アントラセンのような単結晶物質が用いられたが、単結晶物質では製造費が高く、機械的強度の点からも問題が多い。さらに、厚さを薄くすることが容易でなく、1mm程度の単結晶では発光は微弱であり、また、100 V以上の駆動電圧がしばしば必要であり、実用の域に達していない。

そこで、例えばアントラセンの1μ以下の膜を得ようとする試みが、落着法(シン・ソリッド・フィルムス(Thin Solid Films)94巻 171頁 1982年発行)やラングミュア-ブロッジェット法(シン

・ソリッド・フィルムズ(Thin Solid Films)99巻283頁(1983年発行)により試みられている。

しかし、十分な性能を得るには、厳しく管理された製膜条件の下で、数千オングストロームの薄膜を形成する必要がある、さらに、発光層が精度よい薄膜として形成されているものの、キャリアである正孔あるいは電子の密度が非常に小さく、キャリアの移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いため、効率のよい発光が得られず、特に、消費電力や輝度の点で満足できるものとなっていないのが現状である。

さらに、陽極と発光層の間に正孔注入層を設け、キャリアである正孔の密度を上げることにより高い発光効率を得られることが、特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報によって知られている。

しかしながら、これらは発光材として電子伝達性化合物を用いており、これには、高い発光効率と高い電子伝達性の両方の性質を併せもった物質が必要である。ところが、十分満足のゆく性質を

もったそのような物質は見出されておらず、従って輝度、消費電力の点において満足のいく性能が得られていないのが現状である。

そこで、発光と電子注入輸送の機能を分離し、さらに微結晶性の発光層を用いることにより生じるピンホールを防止する目的で、発光層と陰極の間に電子輸送層を設ける試みがなされている。

(ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Japanese Journal of Applied Physics)27巻2号L269頁1988年発行、及び27巻4号L713頁1988年発行)が、ピンホールの防止、駆動電圧の低減には若干の効果がみられるものの電流密度に対する発光効率の向上は見られず、従って消費電力の点において満足のいく性能が得られていないのが現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、これらの問題を解決して、高効率のエレクトロルミネセンス素子を提供するものである。

すなわち、本発明は、低電圧、低電流密度でも発光効率が良好で、十分高い輝度が得られ、安価でかつ製造が容易な有機エレクトロルミネセンス素子を提供せんとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、陽極上に順次正孔注入輸送層、発光層、陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子及び電子伝達性化合物について鋭意検討した結果、陽極上に順次正孔注入輸送層、発光層、陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、発光層と陰極の間に、発光層の第一酸化電位よりも0.1V以上大きな第一酸化電位を有する正孔阻止層を設けることにより、前記の目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明は、陽極上に順次正孔注入輸送層、発光層、陰極を有する有機エレクトロルミネセンス素子において、発光層と陰極の間に、発光層の第一

酸化電位よりも0.1V以上大きな第一酸化電位を有する正孔阻止層を設けることにより、高い発光効率と十分な輝度が得られるという発見に基づいている。

すなわち、従来のように発光層に用いる物質が高い発光効率と高い電子伝達性の両方の性質を合わせもつ必要がなく、従って電子伝達性ではないが発光効率が高い物質と、発光効率は低いが高い電子伝達性を有する物質とを組み合わせることなどができ、エレクトロルミネセンスにおけるより高い発光効率が達成できる。さらに、正孔阻止層の第一酸化電位が発光層の第一酸化電位よりも0.1V以上大きいとき、特に高い発光効率を得られる。

有機化合物の電気化学的第一酸化電位がその化合物の基底状態における最高被占電子エネルギーレベル(即ちイオン化ポテンシャル)と一次的に相関関係にあることはよく知られている。従って、正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルよりも大きいと、正孔阻止層を設けない場合、あるいは設けてもそのイオン化

ポテンシャルの差が小さい場合には発光に寄与せず発光層内を通過していく正孔を、正孔阻止層により発光層内にとじ込め、発光に寄与させることが可能になり、高い発光効率が達成できるためと考えられる。

本発明の正孔阻止層に用いられる物質は、その第一酸化電位が発光層の第一酸化電位よりも0.1V以上大きいものであれば、任意の化合物を用いることができるが、陰極から発光層への電子注入を妨げるものは好ましくなく、従って電子伝達性化合物が好ましく、有機化合物あるいは金属錯体などの任意の電子伝達性化合物を用いることができる。

また、発光層に用いられる発光物質は、高い発光量子効率を有する有機あるいは金属錯体などの任意の発光物質を用いることができるが、本発明においては、前記正孔阻止層と発光層をその第一酸化電位に従って適切に組合わせることが重要である。

各化合物の第一酸化電位は、0.1 モル/l のテ

マしいものとして、例えば以下のような化合物を挙げることができる。アミノ基またはその誘導体を有するトリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどの各種染料及び顔料、フラベントロンなどのインダンスレン系染料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、シアニン色素、2,4,7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどの電子受容体、環上に電子吸引性置換基を有する金属、無金属フクロシアニン類、環上にビリジル基、キノリル基、キノキサリル基などを有するボルフィリン類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体などである。

発光層は、高い発光量子効率を有する発光物質単体あるいはこれらを結着剤樹脂中に溶解、分散させた形で用いられ、例えば、以下のような化合物を挙げることができる。ナフトレン誘導体、アントラセン誘導体、ポリメチン系、オキアジン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色

トラ-n-ブチルアンモニウムパークロレイトを支持電解質とし、化合物の $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モルのアセトニトリル溶液中で、25℃において銀-塩化銀電極を比較電極とし、白金電極を対極としグラッシーカーボン回転電極を用い、ポーラログラフィックアナライザP-1100(錫柳本製作所製)により電圧電流曲線を求め、この曲線から半波電位として決定される。アセトニトリルに溶解しない化合物については、必要に応じてジメチルフォルムアミドやジメチルスルフォキシドを溶媒として用いることもできる。

そして、発光層に用いる化合物の第一酸化電位よりも0.1V以上大きな第一酸化電位を有する化合物を正孔阻止層に選択して用いることにより高いエレクトロルミネセンスの発光効率が得られる。第一酸化電位の差が0.1V未満では、発光に寄与せず、発光層を通過してしまう正孔を発光層内にとじ込める効果が十分でなく、高い発光効率が得られない。

正孔阻止層に用いられる電子伝達性化合物の好

素類、芳香族アミン、芳香族イミン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、ルテニウム錯体、希土類錯体及びこれらの誘導体などである。

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を作成するには、陽極、正孔注入輸送層、発光層、正孔阻止層、陰極の順に設けても良いし、陰極、正孔阻止層、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に設けても良い。

陽極としては、透明絶縁性支持体上に形成された透明あるいは不透明な導電性物質が用いられるが、陰極が不透明な場合には陽極は透明である必要がある。好ましい例としては、酸化銅、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)等の導電性酸化物あるいは金、銀、クロム等の金属、沃化銅等の無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性ポリマー等を挙げることができる。

陰極として好ましいのは、例えばインジウム、

銀、銅、アルミニウム、鉛、マグネシウム等から形成した半透明又は不透明電極が挙げられる。

本発明の正孔阻止層は、電子伝達性化合物を蒸着などにより形成してもよいし、必要に応じて結着剤を用いて、あるいは用いずに塗布で形成してもよい。

結着剤としては、通常の重合体を用いることができるが、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド等が挙げられる。この場合の結着剤の使用量は、特に制限はないが、電子伝達性化合物1重量部に対し100重量部以下が好ましい。正孔阻止層は、必ずしも一層である必要はなく、必要であれば2層以上に積層してもよいが、その厚さは50Å以上1μm以下が望ましい。

次に、正孔注入輸送層は、陽極上あるいは発光層上に設ける。この場合、正孔注入輸送層は、陽極から正孔が注入されやすくし、さらに注入された正孔を発光層まで輸送する層であり、該層には

フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリンなどのピラゾリン誘導体；4-(ジエチルアミノ)ステリル-2-アントラセンなどのステリル化合物；p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)などのヒドラゾン系化合物；ステルベン系化合物；金属あるいは無金属フクロシアニン類；ポルフィリン系化合物などである。

また、結着剤樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、エポキシ樹脂等が挙げられる。

正孔注入輸送層は、必ずしも一層である必要はなく、必要であれば2層以上に積層しても良い。厚さはピンホールを生じない程度に薄いほうが好ましく、通常1μm以下の厚さで用いられる。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これは本発明の範囲を制限するものでな

正孔輸送性化合物を用いることができるが、発光層で発生した光に対して透過性であることが望ましい。

さらに、最適な有機エレクトロルミネセンス素子を得るには、正孔注入輸送層、発光層のエネルギーレベル(イオン化ポテンシャル、電子親和力など)を適切に適合させる必要がある。

正孔輸送性化合物とは電子供与性化合物であり、正孔輸送性化合物単体又はこれらを結着剤樹脂中に溶解、分散させた形で用いられる。

好ましいものとしては、例えば以下のような化合物を挙げることができる。ポリビニルカルバゾール、2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンとジカルボン酸から得られたポリエステル、2,6,9,10-テトライソプロポキシアントラセンのようなアントラセン誘導体；2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール類；N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンなどのトリフェニルアミン誘導体；1-

い。

#### 実施例1

ITOガラス(BOYA 製)上に、正孔注入輸送層として、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンを $3 \times 10^{-4}$ トールの真空度で150℃に加熱し、750Åの厚さに蒸着した。

次いで、発光層としてトリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム(第一酸化電位1.14V)を、 $2.3 \times 10^{-4}$ トールの真空度で208℃に加熱し、425Åの厚さに蒸着した。次いで、その上に正孔阻止層としてトリス(5,7-ジクロル-8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム(第一酸化電位1.35V)を、 $2.5 \times 10^{-4}$ トールの真空度で250℃に加熱し、400Åの厚さに蒸着した。次いで、その上に陰電極として金属インジウムをシャドーマスクを介して0.1cm<sup>2</sup>の面積に蒸着し、素子の面積を規定した。

このようにして作成した素子に、ITO電極を陽極として直流電圧を印加すると、520nmの緑色光を発した。その輝度は30V、14mA/cm<sup>2</sup>において12

0cd/m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例2

正孔阻止層としてトリス(5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム(第一酸化電位1.42V)を、 $2.0 \times 10^{-6}$ トールの真空中で268℃に加熱し、420Åの厚さに蒸着して用いた以外は、実施例1と同様に素子を作成した。

この素子は、28V、13mA/cm<sup>2</sup>において輝度125cd/m<sup>2</sup>の緑色光の発光を示した。

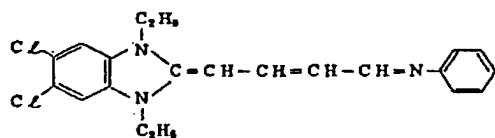
#### 比較例1

実施例1において正孔阻止層を設けず、発光層であるトリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウムを830Åの厚さに蒸着し、他は実施例1と同様に素子を作成した。

この素子を、120cd/m<sup>2</sup>の輝度で発光させるには、29V、33mA/cm<sup>2</sup>の条件が必要であった。

#### 比較例2

正孔阻止層としてペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸-ビス-(2',6'-ジイソプロピルアニリド)(BASF社製)(第一酸化電位0.87V)を、 $1.2 \times$



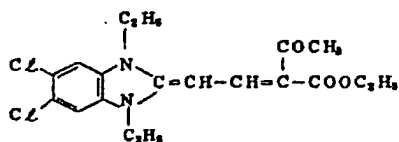
(第一酸化電位0.903V)

を $3.2 \times 10^{-6}$ トールの真空中で480Åの厚さに蒸着した。その上に、実施例1と同様にインジウムを陰極として蒸着し、素子を作成した。

この素子は、16V、85mA/cm<sup>2</sup>で30cd/m<sup>2</sup>の、青白光を発した。

#### 比較例3

正孔阻止層として、



(第一酸化電位0.594V)

を $2.8 \times 10^{-6}$ トールの真空中で380Åの厚さに蒸

$10^{-6}$ トールの真空中で270℃に加熱し、500Åの厚さに蒸着して用いた以外は、実施例1と同様に素子を作成した。

この素子を、120cd/m<sup>2</sup>の輝度で発光させるには32V、45mA/cm<sup>2</sup>の条件が必要であった。

以上のように実施例1、2では、比較例1、2に比較して顕著に電流密度に対する発光効率が向上した。

#### 実施例3

ITOガラス(HOYA 特製)上に、正孔注入輸送層として1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピロズリンを、 $2 \times 10^{-6}$ トールの真空中で500Åの厚さに蒸着した。次いで発光層として、2-[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-ビニル]ナフトチアゾール(第一酸化電位0.667V)を、 $1.8 \times 10^{-6}$ トールの真空中で600Åの厚さに蒸着した。次いで、その上に正孔阻止層として

蒸着して設けた以外は、実施例3と同様に素子を作成した。

この素子は、38V、120mA/cm<sup>2</sup>において15cd/m<sup>2</sup>の発光しか示さなかった。

#### 実施例4

正孔注入輸送層として4-(ジエチルアミノ)スチリル-2-アントラセンを、 $2 \times 10^{-6}$ トールの真空中で500Åの厚さに蒸着した。

次いで発光層として、2,5-ビス[5'-t-ブチルベンズオキサゾリル(2')]チオフェン(第一酸化電位0.732V)を、 $7.8 \times 10^{-7}$ トールの真空中で700Åの厚さに蒸着した。

さらに、この上に正孔阻止層として、アゾ染料であるC.I.ピグメント・レッド112(C.I.12370)(第一酸化電位1.30V)を、 $4.2 \times 10^{-6}$ トールの真空中で520Åの厚さに蒸着し、さらに、その上に実施例1と同様にインジウムを陰極として蒸着し、素子を作成した。

この素子は、38V、85mA/cm<sup>2</sup>で25cd/m<sup>2</sup>の445nm光を発した。

比較例として、正孔阻止層を設けない以外は、実施例4と同様に素子を作成したが、この素子は、電圧をかけてもまったく発光せず、ついには絶縁破壊を起こし、素子が壊れた。

#### 実施例5

ITO ガラス(ROYA 製)上に、正孔注入輸送層としてN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンを、 $3 \times 10^{-4}$ トールの真空度で150℃に加熱し、750Åの厚さに蒸着した。この上に、発光層として、1,6-ジアニリノアントラセン(第一酸化電位0.785V)を $3.3 \times 10^{-4}$ トールの真空度で650Åの厚さに蒸着して設けた。

さらに、この上に正孔阻止層として、フラベントロン(C.I.70600:Indイエロー G;BASF 社製)(第一酸化電位0.920V)を $3.2 \times 10^{-4}$ トールの真空度で400Åの厚さに蒸着した。その上に、実施例1と同様にインジウムを陰極として蒸着し、素子を作成した。

この素子は、38V、42mA/cm<sup>2</sup>において輝度50cd

/m<sup>2</sup>で黄色光を発した。

#### (発明の効果)

本発明によれば、陽極、正孔注入輸送層、発光層、陰極よりなる有機エレクトロルミネセンス素子において、発光層と陰極の間に、発光層の第一酸化電位よりも0.1V以上大きな第一酸化電位を有する正孔阻止層を設けることにより、発光効率が良好で十分な輝度が得られ、安価でかつ製造容易な有機エレクトロルミネセンス素子が得られる。

代理人 清水



(ほか1名)

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)1月10日

【公開番号】特開平2-195683

【公開日】平成2年(1990)8月2日

【年通号数】公開特許公報2-1957

【出願番号】特願平1-11888

【国際特許分類第6版】

H05B 33/22

C09K 11/06

H05B 33/14

【F I】

H05B 33/22 0380-3K

C09K 11/06 Z 9280-4H

H05B 33/14 0380-3K

### 手続補正書

平成 7年12月11日

特許庁長官 清川 佑二 殿

③ 明細書第10頁11行目「透明絶縁性支持体」を「絶縁性支持体」と補正する。

④ 明細書16頁12行目「ピロソリン」を「ピラソリン」と補正する。

#### 1 事件の表示

平成 1年 特許願 第 11888号

#### 2 発明の名称

有機のエレクトロルミネセンス素子

#### 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

名 称 (003)旭化成工業株式会社

代表者 弓倉 礼一

#### 4 代理人

郵便番号 105

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号

虎ノ門産業ビル

氏 名 (9590)弁理士 伊藤 穰



#### 5 補正の対象

明細書：発明の詳細な説明の項



#### 6 補正の内容

① 明細書第2頁下から4行目「1μ」を「1μm」と補正する。

② 明細書第9頁10乃至11行目「金属、無金属」を「金属あるいは無金属」と補正する。